

А.Ю. АНДРИАНОВ, канд. техн. наук, доцент, ДНУ, г. Днепропетровск
Д.А. ОРЛЯНСКИЙ, студ., ДНУ, г. Днепропетровск

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНЫХ МОДИФИКАТОРОВ НА АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО, ИСПОЛЬЗУЕМОГО В СОСТАВЕ КОНСТРУКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА КОНТЕЙНЕРА ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Приведено результати експериментального дослідження міцності адгезійного з'єднання двох компонентів конструкційного матеріалу, що призначений для виготовлення засобів ізоляції радіоактивних відходів. Визначено вплив складу та вмісту модифікатора, що використовується в адгезиві, хімічної активації поверхні субстрату з тривалою витримкою, а також термоциклічної дії на міцність з'єднання.

Приведены результаты экспериментального исследования прочности адгезионного соединения двух компонентов конструкционного материала, предназначенного для изготовления средств изоляции радиоактивных отходов. Определено влияние состава и содержания модификатора в адгезиве, химической активации поверхности субстрата с длительной выдержкой, а также термоциклического воздействия на прочность соединения.

Актуальность

Обеспечение надежной изоляции радиоактивных отходов является одной из приоритетных задач развития атомной энергетики Украины. Современные требования, предъявляемые к изоляции радиоактивных отходов, требуют внедрения новых контейнерных материалов. Одним из таких материалов является конструкционный материал (КМ), разрабатываемый в рамках проекта Научно-технологического центра в Украине совместными усилиями сотрудников Днепропетровского национального университета имени Олеся Гончара и Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт». Структура КМ, обеспечивающая высокую степень защиты от проникающего гамма-излучения, разработана по принципу интеграции функциональных свойств двух разнородных по составу и строению гетерогенных материалов – полиметаллического многослойного пакета (МП) и наполненного высокодисперсными наполнителями полимерного композита (ПК).

Цель

Одна из основных задач, возникших в ходе проектирования КМ, заключалась в разработке технологических методов соединения МП и ПК. Проведенные ранее работы позволили установить и обосновать адгезионный метод соединения, а также экспериментально отработать процессы его формирования и методику испытания с использованием стандартных образцов. Основной целью данной публика-

ции является обобщение результатов одного из последних этапов отработки технологического процесса соединения компонентов КМ, сущность которого заключалась в оптимизации состава адгезива с целью обеспечения надежного соединения компонентов КМ с заданными свойствами.

Методология соединения

Соединение компонентов КМ является неотъемлемой частью процесса его формирования, включающего следующие этапы: 1) формирование металлических слоев МП методами физического осаждения из плазмы или вакуумной прокатки на металлической подложке с коэффициентом теплового расширения (КТР), близким к наполненным эпоксидным композициям; 2) послойное формирование слоев ПК, армированных стеклотканью, на поверхности МП. В качестве поверхностного слоя МП, выполняющего функцию переходного элемента между компонентами КМ, рационально использовать конструкционную сталь, что позволяет увеличить механические свойства контейнера или алюминиевые сплавы, уменьшающие вес конструкции. Возможно также использование и других конструкционных металлов, значения КТР которых ближе по величине к наполненным эпоксидным композициям по сравнению с другими элементами (титан, цирконий, молибден и другие), входящими в состав МП. При таком подходе наполненная эпоксидная смола выступает как в роли связующего ПК, так и в качестве адгезива при соединении двух субстратов – материалов подложки и ПК. Данное соединение является критическим, поскольку достичь полного соответствия между КТР субстратов в полной мере не удастся в широком диапазоне температур.

Методика испытаний

В основу исследования адгезионной прочности эпоксидного адгезива со стальным субстратом была положена методика, которая основана на стандартном методе определения прочности клеевого соединения при сдвиге по ГОСТ 14759-69 [1], соответствующему международному стандарту ISO 4587-79. Метод позволяет определить статическую прочность при сдвиге клеевых соединений листовых металлов, путем определения величины разрушающего усилия при растяжении образцов металлов, склеенными внахлест, с приложением усилий, смещающих одну пластинку образца относительно другой. Для испытаний использовалась разрывная машина FM-1000 (Германия) и пластинки из конструкционной стали. Выбор в качестве субстрата стали усложняет обеспечение высокой прочности соединения по сравнению с использованием алюминиевого субстрата, поскольку КТР последнего ближе по величине к наполненным эпоксидным композициям. Порядок изготовления образцов включал следующие этапы: на горизонтально-фрезерном станке изготавливались пластинки из стали 3 по размерам, заданным в стандарте; соединительные поверхности пластинок шлифовались наждачной бумагой низкой зернистости и обезжиривались ацетоном; компоненты наполнителя выдерживались в сушильной камере в течение 4 часов при температуре 353-373 К; изготавливался модификатор путем механического смешения компонентов наполнителя по отработанным режимам; в заданных производителем пропорциях смешивались компоненты эпоксидной смолы в течение 5-7 мин.;

в подготовленную смолу добавлялся модификатор (наполнитель) и перемешивался до получения однородной смеси (в течение 10-15 мин.); наполненная композиция наносилась кистью на рабочую поверхность одной из пластин, на которую без дополнительного давления прикладывалась рабочей поверхностью вторая пластинка; образцы выдерживались в течении 7 суток при комнатной температуре.

Результаты испытаний

Для выбора марки смолы, составляющей основу адгезива, было изготовлено ряд образцов с использованием модифицированной эпоксидной смолы КДА-2 по ТУ 6-05-1380-76 с отвердителем ТЭТА и двухкомпонентной смолы Эпофлекс-09 с фирменным отвердителем по ТУ У 23981176.015-2008. В качестве модификатора использовались смеси порошков вольфрама и одного из порошков дополнительного компонента модификатора (каолин, мел, тальк, силикат и железный сурик), обеспечивающего равномерное распределение тяжелых частиц вольфрама. В дальнейшем наименование модификатора определяется названием дополнительного компонента.

Наибольшую прочность при использовании эпоксидных смол без наполнителей показали образцы на основе КДА-2. Однако при внесении модификаторов в смолы адгезионная прочность для Эпофлекс-09 имела более высокие (для различных составов модификаторов см. рис. 1) и более стабильные величины (относительный разброс значений меньше на 5-10%). Полученный результат, а также более высокая технологичность смолы Эпофлекс-09, стали основными причинами ее использования в качестве связующего адгезива для последующих исследований.

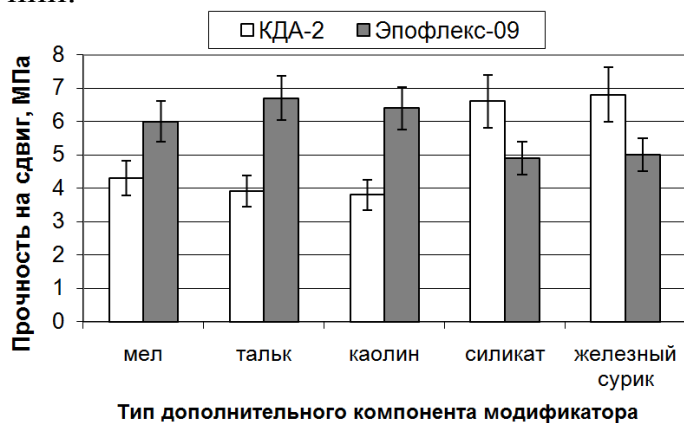


Рис. 1. Влияние модификаторов различного состава на адгезионную прочность эпоксидных смол КДА-2 и Эпофлекс-09 (содержание модификатора 32%)

прочности на сдвиг образцов при увеличении количественного содержания модификатора всех составов за исключением железного сурика, для которого пик адгезионной прочности приходится на 48% (рис. 2).

Исследование влияния состава модификатора на адгезионную прочность соединения позволили установить, что образцы на основе силиката имеют наименьшие значения прочности на сдвиг для различных количественных содержаний модификатора в связующем – не более 4 МПа. Образцы на основе каолина имели стабильно высокие значения адгезионной прочности по сравнению с другими модификаторами. Ожидаемым результатом стало возрастание

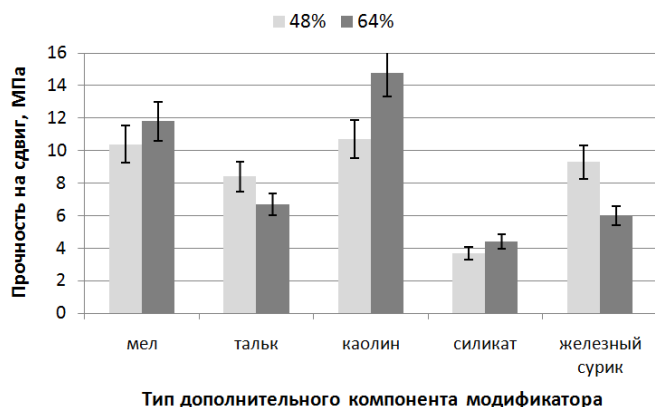


Рис. 2. Влияние количественного содержания модификаторов на адгезионную прочность эпоксидной смолы Эпофлекс-09

Однако в приведенном источнике экстремумы соответствуют содержанию наполнителя в пределах 30-35%, при этом максимальная прочность на сдвиг составляет порядка 16 МПа; при повышенном содержании наполнителя 40-60% наблюдается снижение прочности на сдвиг до 3-8 МПа.

Пропорциональное возрастание адгезионной прочности при увеличении содержания модификатора обусловлено снижением степени усадки адгезива при его отверждении, что в свою очередь приводит к уменьшению внутренних напряжений. Снижение прочности на сдвиг при увеличении содержания модификатора на основе железного сурика, вероятно, является следствием коагуляции и комкования его частиц при высоком содержании в связующем. Уменьшение прочности также может быть связано с наличием воздушных пустот, снижающих площадь адгезионного контакта [2], и вызванных неровной поверхностью достаточно крупных частиц железного сурика.

Наибольшие значения прочности на сдвиг более 10 МПа характерны для образцов с когезионным разрушением (рис. 3, а), что характерно для клеевых соединений. Для остальных образцов с прочностью приблизительно до 10 МПа преобладает адгезионный тип разрушения (рис. 3, б) или смешанный для образцов с прочностью около 10 МПа и более (рис. 3, в). Следует отметить, что образцы с дефектами (непроклеи, отслоения и др.) имели адгезионный характер разрушения и прочность на сдвиг не более 2 МПа.

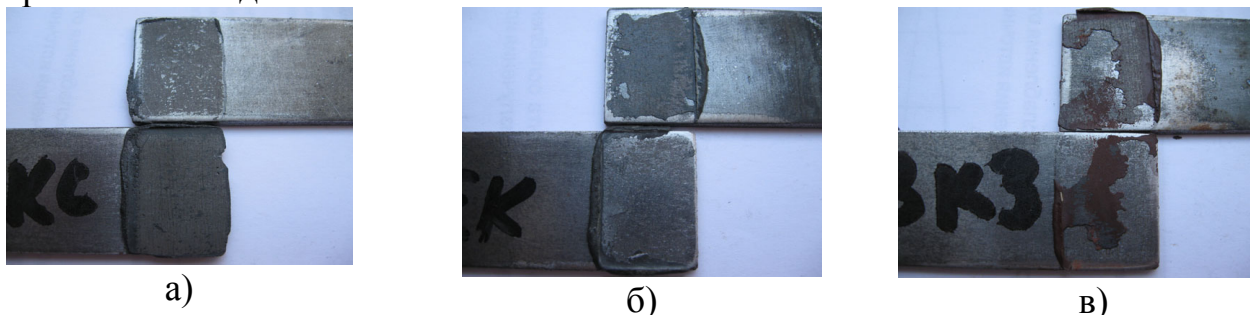


Рис. 3. Характер разрушения образцов: а) когезионное разрушение (каолин – 11,4 МПа); б) адгезионное разрушение (силикат – 2,9 МПа); в) (железн. сурик – 10,7 МПа).

Экстремальная зависимость прочности от объемного содержания модификаторов всех типов наблюдалась также при использовании связующего на основе смолы КДА-2.

Наличие подобных экстремумов обнаружено также в работе [2], в которой исследуется адгезионная прочность эпоксидных модифицированных смол (состав и марка которых не приводится), наполненных порошками электропроводящих металлов.

В работе также определялась адгезионная прочность образцов после 10-кратного циклового температурного воздействия, которая заключалась в выдержке образцов в течении 12 часов при температуре 373 К и 253 К. Переход от минимальной температуры к максимальной осуществлялся постепенно без резких скачков. Для образцов с мелом прочность уменьшилась почти в два раза при содержании модификатора в связующем 32% и 48% (рис. 4), что связано с их большим значением коэффициента теплового расширения по сравнению с другими компонентами модификатора.

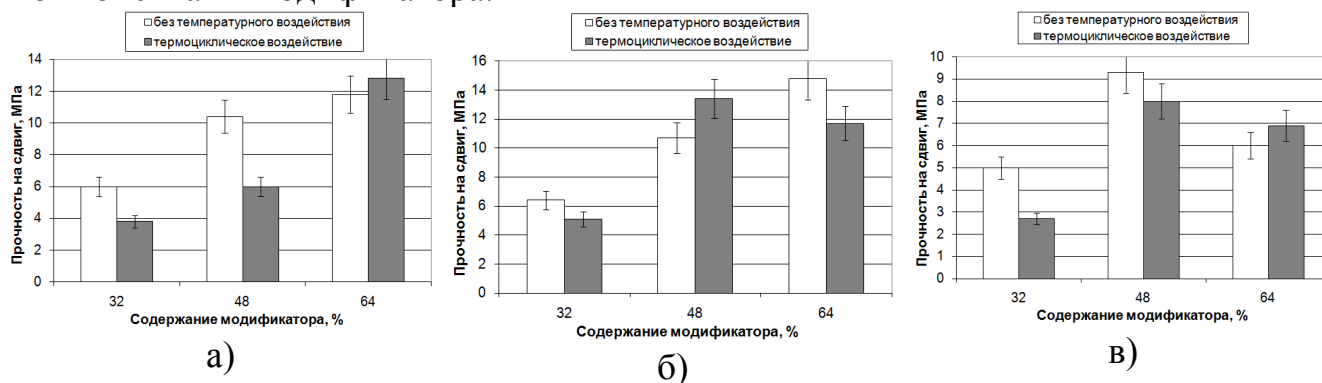


Рис. 4. Влияние 10-кратного термоциклического воздействия 253-373 К на прочность соединения с адгезивом, включающим: а) мел; б) каолин; в) железного сурик

При содержании модификатора 64% температурное воздействие мало повлияло на прочность образцов с мелом в пределах погрешности. Значения прочности образцов на основе каолина можно считать стабильными при любом содержании модификатора в связующем, на основе железного сурика – также за исключением содержания модификатора 32%.

С целью повышения адгезионной прочности образцов рассматривались специальные методы подготовки стальных пластинок перед склеиванием. Стабильно высокие значения адгезионной прочности при минимальных затратах на подготовку обеспечивают химические методы активации поверхности субстрата перед склеиванием. Травление химическими реактивами в зависимости от их состава и режима обработки позволяет обеспечить высокую прочность на сдвиг стальных образцов от 10 до 50 МПа [3]. Недостатками химического травления являются высокая вредность и низкая технологичность при обработке поверхности значительной протяженности, что связано с уменьшением степени активации образцов со временем после травления. В связи с этим была исследована прочность протравленных образцов после выдержки в течение трех часов.

В результате некоторые стальные пластинки имели следы ржавчины на протравленной поверхности, которую перед склеиванием счищали резиновым бруском. Травление осуществляли по методике модифицированного стандарта Чехословакии, обеспечивающего высокую адгезионную прочность [3]. В методике для обезжиривания субстрата используется ацетон, а раствор для травления включает 37,5 г хромпика, 65,5 мл серной кислоты ($d=1,82$) и 77 м.ч. дистиллированной воды. Выдержка субстрата в реагенте осуществляется в течении 20-30 минут с последующей промывкой дистиллированной водой при 60°C.

Образцы с каолином после травления имели прочность на сдвиг в пределах 0,7-1,3 МПа, с железным суриком – 2-4 МПа при содержании модификатора 48%. Уменьшение прочности на сдвиг связано со снижением степени активации поверхности в результате ее интенсивного окисления. На снижение прочности также могли повлиять оставшиеся на поверхности субстрата частички резины.

Одно из условий формирования радиационно-защитной структуры ПК требовало, чтобы его первый слой, реализующий адгезионное соединение с субстратом, имел наименьшее значение эффективного атомного номера. Поэтому дополнительно были проведены исследования прочности образцов на основе модификатора с железным суриком без порошка вольфрама, увеличивающего средний атомный номер слоя адгезива. Для таких образцов при содержании модификатора 32%, 40% и 48% значения прочности на сдвиг составило около 10-14 МПа. При этом увеличение количества модификатора сопровождалось возрастанием прочности на сдвиг только в пределах погрешности. Образцы с содержанием модификатора 40% после химического травления с трехчасовой выдержкой имели прочность на сдвиг в пределах 5-6 МПа, после температурного воздействия по вышеописанному циклу – в пределах 5-10 МПа.

Выводы

Адгезионный метод позволяет получить достаточную прочность соединения компонентов КМ величиной не менее 10 МПа при сдвиговом нагружении. В процессе оптимизации состава первого слоя ПК, выполняющего функцию адгезива, существует возможность увеличить прочность соединения на 40% (до 14 МПа) при использовании вольфрамовых и безвольфрамовых модификаторов с добавлением порошков каолина или железного сурика. Как показали экспериментальные исследования для обеспечения высокой прочности соединения желательно использовать модификаторы с добавлением каолина. В тоже время использование железного сурика может диктоваться требованиями к теплофизическим и электрическим свойствам ПК.

Следует отметить, что высокое содержание модификатора в адгезиве более 50% приводит к увеличению его вязкости и снижению технологичности при механизированном нанесении на протяженные поверхности даже при добавлении растворителей. Поэтому рациональным следует считать использование либо установок для распыления высокого давления, либо нанесение адгезивов с содержанием модификатора в пределах 40-50%.

Использование химического травления в качестве предварительной подготовки поверхности контейнера, перед нанесением на него слоя адгезива, рационально только в условиях снижения временного интервала между данными операциями. Увеличение временного интервала между моментом завершения травления и началом нанесения адгезива приводит к уменьшению прочности соединения по сравнению с механической подготовкой поверхности субстрата.

Список литературы: 1. ГОСТ 14759-69. Клеи. Метод определения прочности при сдвиге. – Введ. 01.01.70. / М.: Изд-во стандартов, 1998. – 13 с. 2. *Пещерова Т.Н.* Технология формирования и повышения прочности клеевых соединений деталей машиностроительных конструкций: автореф. дис. на соискание степени канд. техн. наук: спец. 05.02.08 «Технология машинострое-

ния» / Пещерова Татьяна Николаевна; Московск. гос. технол. ун-т «Станкин». – Москва, 2007. – 26 с. 3. Ковачич Л. Склеивание металлов и пластмасс. – М.: Химия, 1985. – 240с.

Поступила в редколлегию 01.09.2010

УДК 621.9.048.4

Л. Ф. ГОЛОВКО, проф., докт. техн. наук, НТУУ „КПІ”, м. Київ

В. І. НОСУЛЕНКО, проф., докт. техн. наук, КНТУ, м. Кіровоград

О. С. ЧУМАЧЕНКО, доц., канд. техн. наук, КНТУ, м. Кіровоград

ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЖЕРЕЛ ТЕПЛА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ МЕТОДІВ РОЗМІРНОЇ ОБРОБКИ МЕТАЛІВ

Описано якісні і кількісні характеристики джерел тепла електрофізичних методів розмірної обробки металів і на цій підставі визначені області їх раціонального застосування. Динамічний тиск середовища – це керуючий чинник, що визначає енергетичні і технологічні характеристики відомих різновидів електричних розрядів, які застосовують для металообробки. Стаціонарні і нестаціонарні електричні розряди, маючи однакову фізичну природу, відрізняються тривалістю.

Описаны качественные и количественные характеристики источников тепла электрофизических методов размерной обработки металлов и на этом основании определены области их рационального применения. Динамическое давление среды – это управляющий фактор, который определяет энергетические и технологические характеристики известных разновидностей электрических разрядов, которые применяют для металлообработки. Стационарные и нестационарные электрические разряды, имея одинаковую физическую природу, отличаются длительностью.

Вступ. Електрофізичні методи розмірної обробки металів (ЕФ), засновані на використанні для локального руйнування металу висококонцентрованих джерел тепла, отримали широке застосування і продовжують розвиватись все більш інтенсивно. До них належать лазерна обробку (ЛО), електроннопроменева обробку (ЕП) та процеси електророзрядної обробки (ЕРО), серед яких [1] електроіскрова (електроімпульсна) (ЕІ), електромеханічна обробка (ЕМ) та наближена до неї анодно-механічна (АМ), розмірна обробку електричною дугою (РОД), а також плазмова обробка (ПО). Технологічні можливості цих процесів визначаються якісними та кількісними характеристиками їх джерел тепла, що визначає області раціонального застосування цих процесів. Опишемо якісні та кількісні характеристики джерел тепла в умовах зазначених процесів в їх порівнянні і на цій основі опишемо технологічні можливості та області їх раціонального застосування. Для реалізації процесу руйнування металу необхідні концентрації енергії в таких джерелах тепла мають бути близькими до енергії зв'язку структури твердого тіла – для металів це $10^3 \dots 10^6$ Вт/см² [2, с. 78].

Лазерна обробка, при якій носієм енергії є електромагнітна хвиля, та якщо виходити з поверхневої густини потоку енергії (до 10^9 Вт/см²), можливостей керування лазерним променем і можливостей реалізації процесу в найрізноманітніших умовах, отримала і надалі буде отримувати все більш широке застосування для розмірної обробки металів.

Електроннопроменева обробка, коли носієм енергії є заряджені частки, а гу-